

L20 ANSWER 1 OF 3 CAPLUS COPYRIGHT 2004 ACS on STN  
 AN 2001:299335 CAPLUS  
 DN 134:335439  
 ED Entered STN: 27 Apr 2001  
 TI Nanoporous silica films with high strength, multilayer wiring structures, and semiconductor devices therewith  
 IN Hanahata, Hiroyuki; Ioka, Takaaki  
 PA Asahi Chemical Industry Co., Ltd., Japan  
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 9 pp.  
 CODEN: JKXXAF  
 DT Patent  
 LA Japanese  
 IC ICM H01L021-316  
 ICS C01B033-00; H01L021-283; H01L021-768  
 CC 76-14 (Electric Phenomena)  
 Section cross-reference(s): 38  
 FAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
JP 2001118841	A2	20010427	JP 1999-300720	19991022 <--
PRAI JP 1999-300720		19991022		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
------------	-------	------------------------------------

JP 2001118841	ICM	H01L021-316 ICS C01B033-00; H01L021-283; H01L021-768
---------------	-----	---------------------------------------------------------

AB The films, useful for low-dielec.-constant insulation layers of multilayer wiring structures, are prepared by hybridization of organic polymers and silica (prepared by hydrolytic polycondensation of alkoxy silanes) and removal of the polymers and show organic residue content 3-15%, porosity 30-80%, and the maximum pore diameter  $\leq$  50 nm.

ST nanoporous silica dielec layer multilayer wiring; polyethylene glycol methacrylate silica hybrid dielec; semiconductor wiring dielec porous silica manuf

IT Polyesters, processes

RL: MOA (Modifier or additive use); PEP (Physical, engineering or chemical process); PROC (Process); USES (Uses)  
(acrylate-terminated; high-strength nanoporous silica membranes for dielec. layers of multilayer circuit structures)

IT Dielectric films

Hybrid organic-inorganic materials

Semiconductor devices

(high-strength nanoporous silica membranes for dielec. layers of multilayer circuit structures)

IT Silsesquioxanes

RL: PEP (Physical, engineering or chemical process); PNU (Preparation, unclassified); PREP (Preparation); PROC (Process)

(high-strength nanoporous silica membranes for dielec. layers of multilayer circuit structures)

IT Printed circuit boards

(multilayer; high-strength nanoporous silica membranes for dielec. layers of multilayer circuit structures)

IT Porous materials

(nanoporous; high-strength nanoporous silica membranes for dielec. layers of multilayer circuit structures)

IT 25736-86-1, Polyethylene glycol monomethacrylate 25852-47-5, Polyethylene glycol dimethacrylate 335459-63-7 335594-91-7, Adipic acid-ethylene glycol copolymer monoacrylate

RL: MOA (Modifier or additive use); PEP (Physical, engineering or chemical process); PROC (Process); USES (Uses)

(high-strength nanoporous silica membranes for dielec. layers of multilayer circuit structures)

IT 11099-06-2P, Tetraethoxysilane homopolymer 25498-03-7P,  
 Methyltrimethoxysilane homopolymer  
 RL: PEP (Physical, engineering or chemical process); PNU (Preparation, unclassified); PREP (Preparation); PROC (Process)  
 (high-strength nanoporous silica membranes for dielec. layers of multilayer circuit structures)

IT 7631-86-9P, Silica, uses  
 RL: DEV (Device component use); PNU (Preparation, unclassified); PREP (Preparation); USES (Uses)  
 (nanoporous; high-strength nanoporous silica membranes for dielec. layers of multilayer circuit structures)

RN 25736-86-1  
 RN 25852-47-5  
 RN 335459-63-7  
 RN 335594-91-7  
 RN 11099-06-2P  
 RN 25498-03-7P  
 RN 7631-86-9P

L20 ANSWER 2 OF 3 WPIX COPYRIGHT 2004 THE THOMSON CORP on STN  
 AN 2001-499105 [55] WPIX  
 DNN N2001-370004 DNC C2001-149960  
 TI Porous silica thin film useful in multilayered inter-connections of semiconductor devices, comprises composite silica obtained by hydrolyzing and condensing alkoxy silanes, has preset porosity and specific pore size.  
 DC A26 A85 E36 L03 U11  
 PA (ASAHI) ASAHI KASEI KOGYO KK  
 CYC 1  
 PI JP 2001118841 A 20010427 (200155)\* 9 H01L021-316 <--  
 ADT JP 2001118841 A JP 1999-300720 19991022  
 PRAI JP 1999-300720 19991022  
 IC ICM H01L021-316  
 ICS C01B033-00; H01L021-283; H01L021-768  
 AB JP2001118841 A UPAB: 20010927  
 NOVELTY - The thin film of porous silica is obtained by hydrolyzing and condensing alkoxy silanes to obtain composite silica and organic polymer. The obtained silica contains 3-15 weight% of organic residue and has 30-80% porosity having maximum pore size of 50 nm or less.  
 DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for a multi-layer inter-connection structure which comprises a wiring formed by several insulating layers containing at least one porous silica thin film.  
 USE - For use as multi-layered inter-connection structures in semiconductor devices (claimed).  
 ADVANTAGE - The porous silica thin film has excellent porosity, low dielectric constant, uniform pore size and improved contact-, mechanical- and tensile-strength.  
 Dwg. 0/0  
 FS CPI EPI  
 FA AB; DCN  
 MC CPI: A06-A00E3; A10-D; A11-B05C; A12-E07C; E31-P01; L04-C13B  
 EPI: U11-C05B7; U11-C05C; U11-C05D

L20 ANSWER 3 OF 3 JAPIO (C) 2004 JPO on STN  
 AN 2001-118841 JAPIO  
 TI POROUS SILICA  
 IN HANABATAKE HIROYUKI; IOKA TAKAAKI  
 PA ASAHI KASEI CORP  
 PI JP 2001118841 A 20010427 Heisei  
 AI JP 1999-300720 (JP11300720 Heisei) 19991022  
 PRAI JP 1999-300720 19991022  
 SO PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined Applications, Vol. 2001  
 IC ICM H01L021-316  
 ICS C01B033-00; H01L021-283; H01L021-768  
 AB PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thin porous silica film having a

superior mechanical strength.

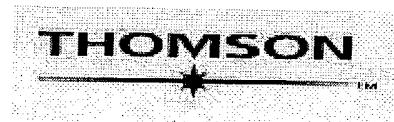
SOLUTION: A thin porous silica film is composed of porous silica having high porosity, contains pores having nanometer-size diameters, and contains a specific amount of residual organic polymer or its modified product in its structure.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

=>

10/645581

JP2001-118841-A



**MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):**

**(19)【発行国】**

日本国特許庁 (JP)

**(19)[ISSUING COUNTRY]**

Japan Patent Office (JP)

**(12)【公報種別】**

公開特許公報 (A)

**(12)[GAZETTE CATEGORY]**

Laid-open Kokai Patent (A)

**(11)【公開番号】**

特許庁公報登録番号 (2001) 開

2001-118841(P2001-118841A)

**(11)[KOKAI NUMBER]**

Unexamined Japanese Patent

2001-118841(P2001-118841A)

**(43)【公開日】**

平成 13 年 4 月 27 日 (2001. 4. 27)

**(43)[DATE OF FIRST PUBLICATION]**

April 27, Heisei 13 (2001. 4.27)

**(54)【発明の名称】**

多孔性シリカ

**(54)[TITLE OF THE INVENTION]**

Porous silica

**(51)【国際特許分類第 7 版】**

H01L 21/316

**(51)[IPC INT. CL. 7]**

H01L 21/316

C01B 33/00

C01B 33/00

H01L 21/283

H01L 21/283

21/768

21/768

**[F I]**

H01L 21/316

G

**[FI]**

H01L 21/316

G

C01B 33/00

C01B 33/00

H01L 21/283

P

H01L 21/283

P

21/90

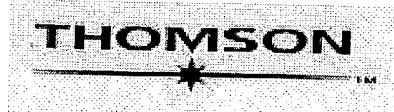
S

21/90

S

**【審査請求】** 未請求

**[REQUEST FOR EXAMINATION]** No



【請求項の数】 5

[NUMBER OF CLAIMS] 5

【出願形態】 OI

[FORM OF APPLICATION] Electronic

【全頁数】 9

[NUMBER OF PAGES] 9

(21) 【出願番号】

特願平 11-300720

(21)[APPLICATION NUMBER]

Japanese Patent Application Heisei 11-300720

(22) 【出願日】

平成 11 年 10 月 22 日 (1999. 10. 22)

(22)[DATE OF FILING]

October 22, Heisei 11 (1999. 10.22)

(71) 【出願人】

(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]

【識別番号】

000000033

[ID CODE]

000000033

【氏名又は名称】

旭化成株式会社

[NAME OR APPELLATION]

Asahi kasei Corp.

【住所又は居所】

大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目  
2 番 6 号

[ADDRESS OR DOMICILE]

(72) 【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】

花畠 博之

[NAME OR APPELLATION]

Hanabata Hiroyuki

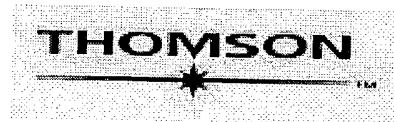
【住所又は居所】

静岡県富士市鮫島 2 番地の 1  
旭化成工業株式会社内

[ADDRESS OR DOMICILE]

(72) 【発明者】

(72)[INVENTOR]



【氏名】  
井岡 崇明

[NAME OR APPELLATION]  
Ioka Takaaki

【住所又は居所】  
静岡県富士市鮫島2番地の1  
旭化成工業株式会社内

[ADDRESS OR DOMICILE]

(74)【代理人】

(74)[AGENT]

【識別番号】  
100103436

[ID CODE]  
100103436

【弁理士】

[PATENT ATTORNEY]

【氏名又は名称】  
武井 英夫 (外3名)

[NAME OR APPELLATION]  
Takei Hideo (and 3 others)

【テーマコード (参考)】

[THEME CODE (REFERENCE)]

4G072

4G072

4M104

4M104

5F033

5F033

5F058

5F058

【F ターム (参考)】

[F TERM (REFERENCE)]

4G072 AA28 BB09 BB15 EE05 4G072 AA28 BB09 BB15 EE05 EE07 FF09  
EE07 FF09 GG01 HH30 JJ11 GG01 HH30 JJ11 JJ38 JJ47 KK01 LL06 LL11  
JJ38 JJ47 KK01 LL06 LL11 LL15 MM01 MM02 MM36 NN21 PP17 RR05  
LL15 MM01 MM02 MM36 RR12 TT30 UU30  
NN21 PP17 RR05 RR12 TT30 4M104 EE14 HH09  
UU30 5F033 RR09 SS22 WW00 WW02 XX12 XX23  
4M104 EE14 HH09  
5F033 RR09 SS22 WW00  
WW02 XX12 XX23

5F058 BA10 BA20 BC05 BC20 5F058 BA10 BA20 BC05 BC20 BF46 BH01  
 BF46 BH01 BJ01 BJ02 BJ01 BJ02

**(57)【要約】**

**(57)[ABSTRACT OF THE DISCLOSURE]**

**【課題】**

機械的強度の優れた多孔性シリカ薄膜を提供する。

**[SUBJECT OF THE INVENTION]**

It provides the porous silica thin film which was excellent in the mechanical strength.

**【解決手段】**

多孔性シリカの空孔率が高くて、空孔径がナノメーターサイズであり、さらに構造中に特定量の有機ポリマーまたはその変性物が残存する多孔性シリカ薄膜。

**[PROBLEM TO BE SOLVED]**

The porous silica thin film to which the porosity of a porous silica is high, the diameter of a porosity is nanometer size, and the organic polymer of a specific amount or its modified substance remains in structure further.

**【特許請求の範囲】**

**[CLAIMS]**

**【請求項 1】**

アルコキシラン類の加水分解・縮合反応により得られるシリカと有機ポリマーとの複合体から有機ポリマーを除去して得られる多孔性シリカ薄膜であって、シリカ内の有機物由来の残留物が3～15重量%であり、その空孔率が30～80%、最大孔径が50 nm以下であることを特徴とする多孔性シリカ薄膜。

**[CLAIM 1]**

A porous silica thin film, which is a porous silica thin film obtained by removing an organic polymer from the composite body of the silica and the organic polymer obtained by hydrolysis and the condensing reaction of alkoxy silanes, comprised such that the residual substance derived from the organic matter in a silica is 3 to 15 weight%.  
 30 to 80% of the porosity and the maximum pore size are 50 nm or less.

**【請求項 2】**

空孔率が40～70%であることを特徴とする請求項1に記

**[CLAIM 2]**

A porous silica thin film of Claim 1, in which a porosity is 40 to 70%.

載の多孔性シリカ薄膜。

**【請求項 3】**

膜厚が  $10 \mu\text{m}$  以下であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の多孔性シリカ薄膜。

**[CLAIM 3]**

A porous silica thin film of Claim 1 or 2, in which film thickness is 10 micrometer or less.

**【請求項 4】**

複数の絶縁層およびその上に形成された配線を包含し、該絶縁層の少なくとも 1 層が請求項 1～3 のいずれかに記載の多孔性シリカ薄膜より構成されることを特徴とする多層配線構造体。

**[CLAIM 4]**

A multilayer-interconnection structure, which includes two or more insulating layers and the wiring formed on it, and comes to comprise at least 1 layer of this insulating layer porous silica thin films in any one of Claim 1-3.

**【請求項 5】**

請求項 4 記載の多層配線構造体を包含してなる半導体素子。

**[CLAIM 5]**

The semiconductor element which includes the multilayer-interconnection structure of Claim 4.

**【発明の詳細な説明】**

**[DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION]**

**[0001]**

**[0001]**

**【発明の属する技術分野】**

本発明は、絶縁薄膜用の多孔性シリカ薄膜に関するものであつて、さらに詳しくは、低密度の多孔性シリカの細孔が均一で、密着性および機械的強度に著しく優れた絶縁薄膜用の多孔性シリカ薄膜およびその用途に関する。

**[TECHNICAL FIELD OF THE INVENTION]**

This invention relates to the porous silica thin film for insulated thin films, comprised such that in more detail, the thin hole of the porous silica of a low density is uniform, and it is related with the porous silica thin film for insulated thin films which was remarkably excellent in adhesiveness and a mechanical strength, and its use.

【0002】

[0002]

## 【従来の技術】

多孔性のシリカは軽量、耐熱性などの優れた特性を有するためには、構造材料、触媒担体、光学材料などに幅広く用いられている。例えば近年、多孔性のシリカは誘電率を低くできる、という点から期待を集めている。LSIをはじめとする半導体素子の多層配線構造体用の絶縁薄膜素材としては、従来緻密なシリカ膜が一般的に用いられてきた。しかし近年、LSIの配線密度は微細化の一途をたどっており、これに伴って基板上の隣接する配線間の距離が狭まっている。この場合に、絶縁体の誘電率が高いと配線間の静電容量が増大し、その結果配線を通じて伝達される電気信号の遅延が顕著となるため、問題となっている。このような問題を解決するため、多層配線構造体用の絶縁膜の素材として、誘電率のより低い物質が強く求められている。ここで、多孔性のシリカは比誘電率が1である空気との複合体であるため、比誘電率をシリカ自身の4.0～4.5よりも大幅に低下させることができ、しかも緻密なシリカ膜と同等の加工性、耐熱性をもつために理想的な絶縁膜材料として注目されている。

## [PRIOR ART]

Since it has the outstanding properties, such as lightweight and heat resistance, the porous silica is broadly used for the charge of a structural material, a catalyst carrier, optical material, etc.

For example, it attracts expectation from the point of view that a porous silica can make a dielectric constant low in recent years.

Generally as an insulated thin film raw material for the multilayer-interconnection structures of semiconductor elements including LSI, the silica film precise formerly has been used.

However, the miniaturization of the wiring density of LSI is being enhanced and the distance during the wiring which it adjoins on a base plate in connection with this is narrow in recent years.

In this case, if the dielectric constant of a connector insert is high, the electrostatic capacitance during wiring will increase, and since delay of the telegraph number transduced through wiring as a result becomes remarkable, it has been a problem.

In order to solve such a problem, the lower substance of a dielectric constant is strongly called for as a raw material of the insulation film for multilayer-interconnection structures.

Here, since a dielectric constant is a composite body with the air which is 1, a porous silica can reduce a dielectric constant more significantly than a silica's own 4.0-4.5, and since it has processability equivalent to a precise silica film, and heat resistance, it is observed as an ideal

insulation-film material.

**[0003]**

多孔性のシリカとして代表的なものにシリカキセロゲルやシリカエアロゲルなどがあげられる。これらの素材は、ゾルゲル反応により製造される。ここでゾルゲル反応とは、ゾルと呼ばれる粒子が液体に分散したコロイド状のものを中間体として固体状のゲルに変化させる反応である。シリカの場合は、例えばアルコキシラン化合物を原料とすると、その加水分解および縮合反応により得られる架橋構造体の粒子が溶媒に分散したもののがゾルであり、さらに粒子が加水分解及び縮合反応をおこない溶媒を含んだ固体ネットワークを形成した状態がゲルである。そして、ゲルから溶媒を取り去ると固体ネットワークのみが残ったキセロゲル構造を示すシリカキセロゲルが製造できる。

**[0003]**

Silica xerogel, silica aerogel, etc. are mentioned by the thing typical as a porous silica.

These raw materials are manufactured by the sol-gel reaction.

A sol-gel reaction is a reaction which the particles called sol change to solid-like gel by making into an intermediate the colloidal thing distributed into the liquid here.

When for example, an alkoxy silane compound is used as materials in the case of a silica, it is the sol which the particles of the crosslinked-structure body obtained by the hydrolysis and a condensing reaction distributed to the solvent, furthermore, the state where it formed the solid network which particles performed hydrolysis and a condensing reaction and contained the solvent is gel.

And if a solvent is removed from gel, it can manufacture silica xerogel which shows the xerogel structure in which only the solid network remained.

**[0004]**

シリカキセロゲルの薄膜形成の例としては、特開平7-257918号公報に開示されているように、ゾルであるシリカ前駆体の塗布液を一旦調製し、引き続きスプレーユーティング、浸漬コーティングまたはスピンドルコーティングにより基板上に塗布

**[0004]**

As an example of thin film formation of silica xerogel, it once prepares the applied liquid of the silica precursor which is sol as disclosed by Unexamined-Japanese-Patent No. 7-257918, it applies on a base plate by spray coating, immersion coating, or a spin-coating exceedingly, thickness forms the thin film which is several microns or less.

し、厚さが数ミクロン以下の薄膜を形成する。そして、この薄膜をゲル化してシリカとした後、乾燥するとシリカキセロゲルが得られる。一方、シリカエアロゲルの場合には、シリカ中の溶媒を超臨界状態にして除去する点がシリカキセロゲルと異なるが、ゾルであるシリカ前駆体の塗布液を調製する点はシリカキセロゲルと同様である。

#### 【0005】

さらにシリカキセロゲル薄膜の形成例として、米国特許第5,807,607号明細書および米国特許第5,900,087号明細書には、ゾルであるシリカ前駆体を塗布液とする場合に、調製時の溶液中にグリセロールなどの特定の溶媒を含有させることによって、その後のゲル化や溶媒除去を経て得られるシリカキセロゲルの孔径および孔径分布を制御し、多孔体の機械的強度を向上させようとする方法が開示されている。しかし、この例では、溶媒に低沸点溶媒を用いてるために、孔が形成される時の溶媒の除去が急激に起こり、そこに発生した毛細管力に対して、孔を取り巻く壁部分が追随できず、その結果孔の収縮が起こってしまう。そのため、孔がつぶれたり、孔のまわりにミクロクラックが発生し、ここに外

And after gelatinizing this thin film and considering it as a silica, silica xerogel will be obtained if it dries.

On the other hand, in the case of silica aerogel, it differs from silica xerogel in that change the solvent in a silica into a supercritical state, and it removes it.

The point of view of preparing the applied liquid of the silica precursor which is sol is the same as that of silica xerogel.

#### [0005]

Furthermore, as an example of formation of a silica xerogel thin film, in US Patent 5807607 and US Patent 5900879, when making into an applied liquid the silica precursor which is sol, it controls the pore size of silica xerogel and pore-size distribution which are obtained passing through a subsequent gelling and solvent removal by containing specific solvents, such as a glycerol, in the solution at the time of manufacture, the method of improving the mechanical strength of a porous substance is disclosed.

However, in this example, since the low boiling-point solvent is used for the solvent, removal of a solvent in case a hole is formed takes place rapidly, it will not be able to follow in footsteps a part for the wall part which surround a hole to the capillary tube power generated there, but, as a result, contraction of a hole will take place.

Therefore, a hole is crushed.

If a micro crack occurs around a hole and external stress is applied here, this will work as

的応力がかかると、ここが応力の集中点として働くため、結局、シリカキセロゲルは十分な機械的強度が発現されない、といった問題が生じている。

a concentrating point of view of stress.

Therefore, the problem that sufficient mechanical strength does not express has produced silica xerogel eventually.

#### 【0006】

溶媒の除去速度を極端に遅くすることは可能であるが、この場合にはシリカキセロゲルを得るのに多大の時間を必要とするので生産性に問題を生じる。上述したような低沸点溶媒における問題点を改善する手段として、例えば低沸点溶媒の代わりに有機ポリマーを用いて孔の周りにある流体の除去をできるだけ遅くして毛細管力を軽減しようとする試みがある。有機ポリマーを使うと、溶媒揮発速度や雰囲気を厳密にコントロールする必要がない、などの利点もある。

#### [0006]

Although removal speed of a solvent can be made extremely late, since great time is needed for obtaining silica xerogel in this case, it produces a problem for productivity.

The attempt which is going to make as late as possible removal of the fluid which uses an organic polymer for example, instead of a low boiling-point solvent, and is in the surroundings of a hole as a means to improve the problem in the above-mentioned low boiling-point solvent, and is going to mitigate capillary tube power occurs.

When an organic polymer is used, there is also an advantage of it being necessary to control neither solvent volatilization speed nor atmosphere strictly etc.

#### 【0007】

例えば、特開平4-285081号公報には、アルコキシシランのブルーゲル反応を特定の有機ポリマーを共存させておこない、一旦シリカゲル／有機ポリマー複合体を製造し、その後で有機ポリマーを除去して、均一な孔径を有する多孔性シリカを得る方法が開示されている。特開平5-85762号公報やWO99/03926公開パンフ

#### [0007]

For example, it lets a specific organic polymer exist in Unexamined-Japanese-Patent No. 4-285081 together, performs the sol-gel reaction of an alkoxy silane in it, and once manufactures a silica gel / organic polymer composite body, it removes an organic polymer after that, the method of obtaining the porous silica which has a uniform pore size is disclosed.

Also in Unexamined-Japanese-Patent No. 5-85762 or a WO99/03926 public presentation

レットにも、アルコキシシラン／有機ポリマー混合系から、誘電率が極めて低く、均一細孔および良好な孔径分布を持った多孔体を得ようとする方法が開示

されている。また特開平9-315812号公報には、シリカ微粒子と特定のアルコキシシランおよびその加水分解物からなる塗布液を用いて、絶縁薄膜の密着性や機械的強度等の特性の改善を試みた例が開示されている。さらに、特開平10-25359

号公報、および特公平7-88239号公報には、アルコキシシランを含む金属アルコキシドのオリゴマー中に有機高分子微粒子を分散させてゲルを生成した後、有機高分子微粒子を焼成除去して、細孔系を制御した多孔体を得る方法も報告されている。

pamphlet, an alkoxy silane / organic polymer mixture type to a dielectric constant is very low, the method of obtaining a porous substance with a uniform thin hole and good pore-size distribution is disclosed.

Moreover, the example which tried the improvement of properties, such as the adhesiveness of an insulated thin film and a mechanical strength, is disclosed by Unexamined-Japanese-Patent No. 9-315812 using silica microparticles, the specific alkoxy silane, and the applied liquid that is made up of the hydrolyzate.

Furthermore, after distributing organic polymeric microparticles and generating gel in the oligomer of the metal alkoxide which contains an alkoxy silane in Unexamined-Japanese-Patent No. 10-25359 and the Japanese Patent Publication No. 7-88239, it carries out baking processing removal of the organic polymeric microparticles, the method of obtaining the porous substance which controlled the thin hole system is also reported.

### 【0008】

しかしながら、これらの方法でも実用上満足できるような密着力や機械的強度は発現されていない状況にある。さらに、特開平9-169845号公報には、有機トリアルコキシシランを原料とし、ゾル化反応における水分量と反応温度との制御により、バルク状のシリカ膜の硬度、密着力を改善しようとする

### [0008]

However, the adhesive force it can be satisfied also with these methods of adhesive force practically, and a mechanical strength are in the situation which does not express.

Furthermore, let an organic trialkoxy silane be materials at Unexamined-Japanese-Patent No. 9-169845, by control with the water amount and reaction temperature in the sol formation reaction, the attempt which is going to improve the hardness of a bulk-like silica film and

試みがある。しかし、この製造法では、高密度な、すなわち高誘電率なシリカ体しか得られず、さらに孔径や孔径分布の制御という概念が全くないので、多孔体の密着性や機械的強度を向上させることは極めて困難である。特公平8-29952号公報には、均一系で有機高分子を添加する方法が開示されているが、ゲル化の時点で系内が相分離するので、この場合にはサブミクロンオーダーの孔しか得られず、やはりこの場合にも十分な機械的強度の発現は困難である。

adhesiveness occurs. However, since only the high dielectric constant silica body is acquired with high density in this production but there is neither a pore size nor a concept of control of pore-size distribution further, it is very difficult to improve the adhesiveness and the mechanical strength of a porous substance.

The method of adding an organic polymer to the Japanese Patent Publication No. 8-29952 by a homogeneous system is disclosed.

However, an inside system carries out phase separation at the time of a gelling, therefore, in this case, only the hole of a submicron order is obtained but the expression of mechanical strength as expected sufficient also in this case is difficult.

#### 【0009】

シリカ以外の金属酸化物を添加して、多孔体の機械的強度などを改善しようとする試みがある。特開平7-185306号

公報には、アルコキシランと珪素以外の金属アルコキシド、ハロゲン化物の加水分解によりアルコゲルを得、次いで生成アルコゲルを超臨界乾燥してエアロゲルを得る製法によって、その耐湿性や機械的強度を改善する方法が開示されている。しかし、このようなシリカ以外の金属アルコキシド、ハロゲン化物を用いた場合、これらの原料または/および加水分解・縮合物がゾル-ゲル反応中における溶

#### [0009]

It adds metal oxides other than a silica, the attempt which is going to improve the mechanical strength of a porous substance etc. occurs.

In Unexamined-Japanese-Patent No. 7-185306, it obtains Alco gel by metal alkoxides other than an alkoxysilane and silicon, and hydrolysis of a halogenated thing, subsequently, by the manufacturing method which carries out the supercritical drying of the generation Alco gel, and obtains aerogel, the method of improving the moisture resistance and mechanical strength is disclosed.

However, since these materials and/or hydrolysis and condensates were lacking in the solubility in a sol-gel reaction when metal alkoxides other than such a silica and a

解性に乏しいために、系内が大粒径の粒子からなるスラリーになったり、沈殿物が生成したりする場合もあり、いずれにしても不均質ゲルしか得られない。その結果、前述の有機ポリマー微粒子を添加した場合と同様な理由で、絶縁膜用として適さない。以上の記述より明らかのように、誘電率が低く、密着力および機械的強度が高い、半導体素子の多層配線構造体用の絶縁薄膜は得られていなかった。

halogenated thing are used, the inside system became the slurry which is made up of particles of a large particle size.

A deposit may generate.

Anyway, only heterogeneous gel is obtained. As a result, it is not suitable as an object for insulation film for the similar reason as the case where it adds the above-mentioned organic polymer microparticles.

The insulated thin film for the multilayer-interconnection structures of a semiconductor element with a low dielectric constant, and adhesive force and a mechanical strength clearly higher than the above description was not obtained.

#### 【0010】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記問題を解決するものであって、多孔性シリカゲル薄膜の誘電率が低く、空孔の最大孔径が 50 nm 以下であり、密着力および機械的強度を著しく優れた、絶縁薄膜用の多孔性シリカ薄膜を提供する。

##### [PROBLEM TO BE SOLVED BY THE INVENTION]

This invention solves the above-mentioned problem, comprised such that the dielectric constant of a porous silica-gel thin film is low, and the maximum pore size of a porosity is 50 nm or less.

It provides the porous silica thin film for insulated thin films which was remarkably excellent in adhesive force and a mechanical strength.

#### 【0011】

##### 【0011】

##### 【課題を解決するための手段】

上記の問題点を解決すべく、本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、特定の空孔率を有する多孔

##### [MEANS TO SOLVE THE PROBLEM]

The present inventors repeated earnest examination that it should solve the above-mentioned problem.

性シリカ薄膜において、空孔サイズがナノメーターサイズの細孔を有し、さらに構造中に、比誘電率を損なわない程度に、特定の化学構造を有する有機ポリマーおよび／またはポリマー由来の変性有機物を特定量含有することで、密着力や機械的強度に著しく優れた絶縁膜材料が得られることを見出し、本発明を完成するにいたった。したがって、本発明の目的は、30～80%の空孔率を有し誘電率が低く、最大孔径が50 nm以下であり細孔分布が狭く、密着力や機械的強度に著しく優れた絶縁膜材料およびその用途を提供することにある。

As a result, in the porous silica thin film which has a specific porosity, porosity size has the thin hole of nanometer size, and it discovers further that the insulation-film material which was remarkably excellent at adhesive force or a mechanical strength is obtained by carrying out specific-amount content of the modification organic matter derived from the organic polymer which has specific chemistry structure in the degree which does not impair a dielectric constant in structure, and/or a polymer, it came to complete this invention.

Therefore, it has 30 to 80% of porosity, and a dielectric constant is low, the maximum pore size is 50 nm or less, and the thin hole distribution of objective of the invention is narrow, and it is providing the insulation-film material which was remarkably excellent in adhesive force or a mechanical strength, and its use.

### 【0012】

本発明の上記およびその他の諸目的、諸特性ならびに諸利益は、以下に述べる詳細な説明から明らかになる。本発明の理解を容易にするために、本発明の基本的諸特徴および好ましい態様を列挙する。

1. アルコキシシラン類の加水分解・縮合反応により得られるシリカと有機ポリマーとの複合体から有機ポリマーを除去して得られる多孔性シリカ薄膜であって、ゲル内の有機ポリマー由来の残留物が3～1.5重量%で

### [0012]

The above of this invention and many other purposes, many properties, and many profits become as is evident from the detailed explanation which it describes below.

In order to make an understanding of this invention easy, it enumerates many fundamental characteristics and the desirable aspects of this invention.

1. It is a porous silica thin film obtained by removing an organic polymer from the composite body of the silica and the organic polymer obtained by hydrolysis and the condensing reaction of alkoxy silanes, comprised such that the residual substance

あり、その空孔率が30～80%、最大孔径が50nm以下であることを特徴とする多孔性シリカ薄膜。

2. 空孔率が40～70%であることを特徴とする前記1. の多孔性シリカ薄膜。

3. 膜厚が10μm以下であることを特徴とする前記1. または2. の多孔性シリカ薄膜。

4. 複数の絶縁層およびその上に形成された配線を包含し、該絶縁層の少なくとも1層が前記1.～3. の多孔性シリカ薄膜より構成されてなることを特徴とする多層配線構造体。

5. 前記4. 記載の多層配線構造体を包含してなる半導体素子。

derived from the organic polymer in gel is 3 to 15 weight%.

30 to 80% of the porosity and the maximum pore size are 50 nm or less.

The porous silica thin film characterized by the above-mentioned.

2. A porosity is 40 to 70%.

The porous silica thin film of said 1. characterized by the above-mentioned.

3. Film thickness is 10 micrometer or less.

The porous silica thin film of said 1. characterized by the above-mentioned, or 2.

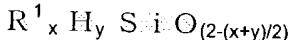
4. Include two or more insulating layers and the wiring formed on it, it comes to comprise at least 1 layer of this insulating layer porous silica thin films of said 1.-3.

The multilayer-interconnection structure characterized by the above-mentioned.

5. Semiconductor element which includes multilayer-interconnection structure of said four publications.

### 【0013】

以下、本発明を詳細に説明する。尚、本明細書中で用いられるシリカとは、珪素酸化物(SiO<sub>2</sub>)のほかに珪素上に炭化水素や水素原子を有する次の構造式で表されるものを含む。



(式中、R<sup>1</sup>は炭素数1～8の直鎖状、分岐状および環状アルキル基、またはアリール基を表し、0≤x≤2、yは0または1を表す。)

### [0013]

Hereafter, it explains this invention in detail.

In addition, with the silica used in this specification, what is expressed in following Structural formula which has a hydrocarbon and a hydrogen atom on silicon as a silicon oxide (SiO<sub>2</sub>) is included.



(In the Formula, r<sup>1</sup> expresses a C1-8 linear, branch and a cycloalkyl group, or an aryl group, 0 IS\_LESS\_THAN\_OR\_EQUAL\_TO x IS\_LESS\_THAN\_OR\_EQUAL\_TO 2 and y express 0 or 1.

## 本発明で得られる多孔性シリカ

薄膜の特徴は、まず30～80%の空孔率を有することである。本発明の効果がより顕著になる空孔率は40～70%である。シリカの化学構造にも依存するが、空孔率が30%以下であると比誘電率が高くなりすぎて、絶縁薄膜として適さない。逆に空孔率が80%を超えると密着力や機械的強度が実用レベルに達しない。

The characteristics of the porous silica thin film obtained by this invention are having 30 to 80% of porosity first.

The porosity to which the effect of this invention becomes more remarkable is 40 to 70%.

It is dependent also on the chemistry structure of a silica.

However, a dielectric constant becomes higher that a porosity is 30 % or less too much, and it is not suitable as an insulated thin film.

Conversely, if a porosity exceeds 80%, neither adhesive force nor a mechanical strength will reach a practical use level.

## [0014]

多孔性シリカの機械強度や密着力を上げるためにには、多孔体に特有の孔の大きさおよび孔径分布を制御することが重要である。一般に多孔体中に大きな孔が存在すると、その部分が応力の集中するような欠損点として働いてしまうので、高機械的強度は発現されない。場合によつては、ミクロクラックの発生から構造自体の破壊へとつながり好ましくない。このような大孔径の空孔ができる原因はいろいろ考えられるが、粒径の大きなゾル同士が集合してゲル化した場合や、粒径の異なるゾル同士が集まってゲル化する場合には、ゾル粒子間の隙間が大空孔となりやすい。これに対して本発明の多孔性シリカゲル薄膜の

## [0014]

In order to raise the mechanical strength and adhesive force of a porous silica, it is important to control the size of a hole peculiar to a porous substance and pore-size distribution.

If a major hole generally exists in a porous substance, the portion will work as a deficient point of view which stress concentrates.

Therefore, a high mechanical strength does not express.

Depending on the case, it is connected from generating of a micro crack to destruction of the structure itself, and is not desirable.

Various causes which can do the porosity of such a large pore diameter are considered.

However, when the major sol of particle diameter gathered and gelatinized, or when the sol from which particle diameter differs gathers and gelatinizes, the clearance between sol particles tends to constitute a sky hole.

On the other hand, since in the case of the

場合には、ゾル粒子径が小さくかつ均一なために、最密充填化が可能であり、多孔体中に最大孔径が50 nm以下の細孔しか存在しない。したがって構造上応力が分散されるので、高機械的強度は損なわれ難い。機械的強度を上げる上で孔径の制御と同様に重要なものに、多孔体ゲル骨格の構造強化が挙げられる。文献「Sol-Gel Science (C. J. Brinker & G. W. Scherer著、Academic Press、1990年発行)」によれば、シリカゲルの骨格強度はゲルの構成単位であるゾル粒子同士の結合強度に大きく左右される、と述べられている。

## 【0015】

本発明の多孔性シリカ薄膜では、構造中の有機ポリマー含有率が3～15重量%であり、全体の誘電率を損なわずに、高密着力、高機械的強度の発現が達成される。高機械的強度が発現される理由については明確ではないが、シリカゾル粒子間の結合をシリカ末端基とポリマーとの直接的な化学結合によって、または両者間での水素結合によって、あるいは物理的な絡まりあるいは物理的な絡まりによって補強しているものと推定される。この効果は特定の化学構造を有するポリマーを

porous silica-gel thin film of this invention the diameter of a sol particle is small and uniform, it can perform closest packing-ization and only the thin hole whose maximum pore size is 50 nm or less exists in a porous substance.

Therefore, structure top stress is distributed, therefore, a high mechanical strength is not impaired.

When raising a mechanical strength, structure strengthening of a porous-substance gel skeleton is mentioned to an important thing like control of a pore size.

According to the documents "Sol-Gel Science (C. J. Brinker & G. W. Scherer work, Academic Press, 1990 issue)", it is said that the skeleton intensity of a silica gel is greatly influenced by the joint intensity of the sol particles which are the structural unit of gel.

## [0015]

In the porous silica thin film of this invention, the organic polymer content in structure is 3 to 15 weight%.

High adhesive force and the expression of a high mechanical strength are attained without impairing the whole dielectric constant.

About the reason a high mechanical strength expresses, it is not clear.

However, what has reinforced the connection between silica-sol particles by the direct chemical bond of a silica terminal group and a polymer, the hydrogen bond between both, or the physical entanglement is presumed.

By using the polymer which has specific chemistry structure, this effect is not impaired

用いることによって、後述するような300～500°Cといった高温度下でも損なわれることはない。薄膜中のポリマー量が3重量%以下であると、上の補強効果が発現されない。逆に15重量%を超えると、誘電率が高くなるので、絶縁薄膜として適さない。本発明の多孔性シリカ薄膜の特徴は実施例の項で詳述するが、一例として、有機ポリマーとして分子量500の片末端がメタクリレート基を有するポリエチレンジリコールモノメタクリレートを用い、425°Cで大部分のポリマーを除去して得られた厚さ1μmの多孔性シリカ薄膜は、空孔率が53%で比誘電率が2.1、最大孔径が2.9nmで、ポリマー残存量が5.2重量%であった。さらにその引っ張り強度は50MPa(密着力は50MPa以上)であった。

under the high temperature of 300 - 500 degrees C which is mentioned later.

The upper reinforcement effect does not express that the amount of polymers in a thin film is 3 weight% or less.

Conversely, if it exceeds 15 weight%, a dielectric constant will become higher, therefore, it is not suitable as an insulated thin film.

It explains the characteristics of the porous silica thin film of this invention in full detail by the item of an Example.

However, the fragment end of a molecular weight 500 uses as an example polyethyleneglycol monomethacrylate which has a methacrylate group as an organic polymer, the porosity of the porous silica thin film which was obtained by removing most polymers at 425 degrees C and whose thickness is 1 micrometer is at 53%.

A dielectric constant is 2.1, the maximum pore size is 2.9 nm, the polymer residual amount was 5.2 weight%.

Furthermore, the tensile strength was 50 Mpa (adhesive force is 50 Mpa above).

### 【0016】

次に本発明である多孔性シリカ薄膜の製造法の具体例を示す。まず、本発明において用いることができるアルコキシシランの具体的な例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ(n-プロポキシ)シラン、テトラ(i-プロポキシ)シラン、テトラ(n-

### [0016]

Next, the example of the production of the porous silica thin film which is this invention is shown.

First, it is as a detailed example of the alkoxy silane which can be used in this invention, a tetra methoxysilane, a tetra ethoxysilane, a tetra (n- propoxy) silane, a tetra (i- propoxy) silane, a tetra (n- butoxy) silane, a tetra (t- butoxy) silane, a trimethoxysilane, a

ブトキシ) シラン、テトラ(トリエトキシ) シラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ビス(トリメトキシシリル) メタン、ビス(トリエトキシシリル) メタジン、1, 2-ビス(トリメトキシシリル) エタン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル) エタン、1, 4-ビス(トリメトキシシリル) ベンゼン、1, 4-ビス(トリエトキシシリル) ベンゼンなどが挙げられる。この中でも特に好ましいのがテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシランである。アルコキシラン類の部分加水分解物を原料としてもよい。これらは単独で用いてもよく、2種以上を混合しても差し支えない。

## 【0017】

さらに、得られるハイブリッド体薄膜や多孔性シリカ薄膜を改

triethoxysilane, a methyl trimethoxysilane, a methyl triethoxysilane, a phenyl trimethoxysilane, a phenyl triethoxysilane, a dimethyl dimethoxysilane, a dimethyl diethoxysilane, a diphenyl dimethoxysilane, a diphenyl diethoxysilane, bis (trimethoxysilyl) methane, bis (triethoxysilyl) methane, the 1,2-bis (trimethoxysilyl) ethane, the 1,2-bis (triethoxysilyl) ethane, 1,4-bis (trimethoxysilyl) benzene, 1,4-bis (triethoxysilyl) benzene, etc. are mentioned.

Among these, a tetra methoxysilane, a tetra ethoxysilane, a trimethoxysilane, a triethoxysilane, a methyl trimethoxysilane, a methyl triethoxysilane, a dimethyl dimethoxysilane, and a dimethyl diethoxysilane are especially preferable.

It is good also considering the partial hydrolysis thing of alkoxy silanes as materials.

It is sufficient to use these independently, it does not interfere, even if it mixes 2 or more types.

## [0017]

Furthermore, in order to modify the hybrid body thin film and porous silica thin film which are

質するため、ケイ素原子上に2～3個の水素、アルキル基又はアリール基を有するアルコキシシランを上記のアルコキシラン類に混合することも可能である。例えば、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリフェニルメトキシシラン、トリフェニルエトキシシラン、フェニルジメチルエトキシシラン、フェニルジメチルエトキシシラン、ジフェニルメチルメトキシシラン、ジフェニルメチルエトキシシランなどが挙げられる。混合する量は、原料アルコキシラン類の全モル数のうち8.0モル%以下となるようにする。8.0モル%を超えるとゲル化しない場合がある。

## 【0018】

本発明における組成物中に含まれる有機ポリマーとしては、シリカゾルとの相溶性が適度に良好で、かつゲルを膨潤させることができ、さらに後述するような加熱によって適度に分解除去または揮散除去されやすいポリマーが好適である。これに該当するポリマーとしては、分子内に少なくとも一つの重合官能基を有する脂肪族ポリマーや末端基が水酸基である脂肪族ポリマーが挙げられる。加熱により除去される程度が適度に制御され

obtained, it can also mix the alkoxy silane which has two to three hydrogen, an alkyl group, or an aryl group on a silicon atom in the above-mentioned alkoxy silanes.

For example, a trimethyl methoxysilane, a trimethyl ethoxysilane, a triphenyl methoxysilane, a triphenyl ethoxysilane, a phenyl dimethyl methoxysilane, a phenyl dimethyl ethoxysilane, a diphenyl methyl methoxysilane, a diphenyl methyl ethoxysilane, etc. are mentioned.

The quantity to mix becomes 80 mol % or less of the total number-of-moles of materials alkoxy silanes.

It may not gelatinize, if it exceeds 80 mol %.

## [0018]

As an organic polymer contained in the composition in this invention, a compatibility with a silica-sol can be moderately good, and can swell gel.

Furthermore, the polymer discompose-removing or vaporization removal tends to be moderately carried out by heating of which is mentioned later is suitable.

The fatty series polymer the fatty series polymer which has at least 1 polymerization functional group in the molecule, and whose terminal group are hydroxyl groups as a polymer applicable to this is mentioned.

As a more preferable example of the polymer by

たポリマーのより好ましい例としては、ポリマー分子内に少なくとも1つの重合可能な官能基を有する脂肪族ポリマーが挙げられる。このポリマーでは、シリカ中に3次元網目構造および／またはグラフト構造を形成し、シリカとの物理的な絡まりあいが強固になったり、またはシリカ末端との化学結合または水素結合によって加熱によって除去され難くなる。一方、有機ポリマーの主鎖が易分解性の脂肪族ポリマーであるので、結局両者の効果が適度にバランスされて、最終的に多孔性シリカ薄膜内に、有機ポリマーの一部または加熱変生物として残存する。

## 【0019】

重合可能な官能基としては、ビニル基、ビニリデン基、ビニレン基、グリシジル基、アリル基、アクリレート基、メタクリレート基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、イソシアネート基、アミノ基、イミノ基、ハロゲン基などが挙げられる。これらの官能基はポリマーの主鎖中にあっても末端にあっても側鎖にあってもよい。また、ポリマー鎖に直接結合していてもよいし、アルキレン基やエーテル基などのスペーサーを介して

which the degree removed by heating was controlled moderately, the fatty series polymer which has at least 1 functional group which can polymerize is mentioned to polymer intramolecular.

In this polymer, it forms 3-dimensional meshes-of-a-net structure and/or grafting structure into a silica, the physical entanglement with a silica became firm.

Or it is no longer removed by heating by a chemical bond or a hydrogen bond with a silica end.

On the other hand, the main strand of an organic polymer is the fatty series polymer of easy decomposability, therefore, both effect balances moderately eventually, eventually it remains as the part or heating strange organism of an organic polymer in a porous silica thin film.

## [0019]

As a functional group which can polymerize, a vinyl group, a vinylidene group, a vinylene group, the glycidyl group, an allyl group, an acrylate group, a methacrylate group, an acrylamide group, the methacrylamide group, a carboxyl group, a hydroxyl group, an isocyanate group, an amino group, an imino group, a halogen group, etc. are mentioned.

These functional groups may be in the main strand of a polymer, may be in an end, or may be in a side strand.

Moreover, it is sufficient to connect with the polymer chain directly and may connect together through spacers, such as the alkylene group and an ether group.

結合していてもよい。同一のポリマー分子が1種類の官能基を有していても、2種類以上の官能基を有していてもよい。上記した官能基の中でも、ビニル基、ヒドロキシル基、ビニリデン基、ビニレン基、グリシジル基、アリル基、アクリレート基、メタクリレート基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基が好適に用いられる。

### 【0020】

以下、本発明で好適に用いられるポリマーの具体例を挙げるが、この中でアルキレンアルキレングリコールとは炭素数2以上のアルカンの同一炭素原子上に結合していない2個の水素原子をそれぞれ水酸基に置換して得られる2価アルコールを指す。(メタ)アクリレートとはメタクリレートとアクリレートの両方を指す。さらに、ジカルボン酸とは亜酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸などのカルボキシル基を2個有する有機酸を指す。末端にアクリレート基、メタクリレート基、ビニル基、グリシジル基などの重合可能な官能基をもつ脂肪族ポリエーテルの具体例としては、ポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート、ポリアルキレン

Even if the same polymer molecule has the functional group of a 1 type, it is sufficient to have the 2 type or more types of functional group.

A vinyl group, a hydroxyl group, a vinylidene group, a vinylene group, the glycidyl group, an allyl group, an acrylate group, a methacrylate group, an acrylamide group, and the methacrylamide group are suitably used among said functional group.

### [0020]

It gives the example of the polymer hereafter used suitably by this invention.

However, the alkylene alkylene glycol refers to the dihydric alcohol obtained by each replacing two hydrogen atoms which it has not connected on the same carbon atom of a C2 or more alkane by a hydroxyl group in this.

(Meta)

An acrylate refers to both a methacrylate and an acrylate.

Furthermore, dicarboxylic acid refers to the organic acid which has two carboxyl groups, such as oxalic acid, malonic acid, a succinic acid, glutaric acid, adipic acid, pimelic acid, suberic acid, an azelaic acid, and a sebadic acid.

As the example of a fatty series polyether which has in an end functional groups which can polymerize, such as an acrylate group, a methacrylate group, a vinyl group, and the glycidyl group, a polyalkylene-glycol (meth)acrylate, the polyalkylene glycoldi(meth)acrylate, polyalkylene-glycol

グリコールジ(メタ)アクリレート、ポリアルキレンジグリコルアルキルエーテル(メタ)アクリレート、ポリアルキレンジリコールビニルエーテル、ポリアルキレンジグリコールジビニルエーテル、ポリアルキレンジグリコールアルキルエーテルビニルエーテル、ポリアルキレンジグリコールジグリシジルエーテル、ポリアルキレンジグリコールアルキルエーテルグリシジルエーテルなどが挙げられる。

## 【0021】

片末端あるいは両末端にアクリレート基、メタクリレート基、ビニル基、グリシジル基等の重合可能な官能基をもつポリカプロラクトンの例としては、ポリカプロラクトン(メタ)アクリレート、ポリカプロラクトンビニルエーテル、ポリカプロラクトングリシジルエーテル、ポリカプロラクトンビニルエステル、ポリカプロラクトングリジルエステル、ポリカプロラクトンビニルエステル(メタ)アクリレート、ポリカプロラクトングリシジルエステル(メタ)アクリレート、ポリカプロラクトンビニルエーテル、ポリカプロラク

alkyl-ether (meth)acrylate, polyalkylene-glycol vinyl ether, polyalkylene-glycol divinyl ether, polyalkylene-glycol alkyl-ether vinyl ether, a polyalkylene-glycol glycidyl ether, a polyalkylene-glycol diglycidyl ether, a polyalkylene-glycol alkyl-ether glycidyl ether, etc. are mentioned.

## [0021]

As the example of a polycaprolactone which has functional groups which can polymerize, such as an acrylate group, a methacrylate group, a vinyl group, and the glycidyl group, in a fragment end or both ends, a polycaprolactone (meth)acrylate, polycaprolactone vinyl ether, a polycaprolactone glycidyl ether, polycaprolactone vinyl ester, polycaprolactone glycidyl ester, a polycaprolactone vinyl-ester (meth)acrylate, a polycaprolactone glycidyl ester (meth)acrylate, polycaprolactone vinyl-ester vinyl ether, polycaprolactone glycidyl ester vinyl ether, a polycaprolactone vinyl-ester glycidyl ether, a polycaprolactone glycidyl ester glycidyl ether, etc. are mentioned.

ル、ポリカプロラクトンビニルエステルグリシジルエーテル、ポリカプロラクトングリシジルエステルグリシジルエーテルなどが挙げられる。

## 【0022】

片末端あるいは両末端にアクリレート基、メタクリレート基、ビニル基、グリシジル基などの重合可能な官能基をもつ脂肪族ポリエステルの例としては、ポリカプロラクトントリオールの(メタ)アクリレート、ジ(メタ)アクリレート、トリ(メタ)アクリレート、ビニルエーテル、ジビニルエーテル、トリビニルエーテル、グリシジルエーテル、ジグリシジルエーテル、トリグリシジルエーテルやジカルボン酸とアルキレングリコールとの重合体が挙げられ、片末端あるいは両末端にアクリレート基、メタクリレート基、ビニル基、グリシジル基等の重合可能な官能基をもつ脂肪族ポリアルキレンカーボネートやジカルボン酸無水物の重合体であり、末端にアクリレート基、メタクリレート基、ビニル基、グリシジル基等の重合可能な官能基をもつ脂肪族ポリアンハイドライドなども含まれる。

## 【0023】

これらのポリマーの中で、特に

## [0022]

As an example of the fatty series polyester which has functional groups which can polymerize, such as an acrylate group, a methacrylate group, a vinyl group, and the glycidyl group, in a fragment end or both ends, the polymer of the (meth)acrylate of a polycaprolactone triol, a di(meth)acrylate, a tri(meth)acrylate, vinyl ether, divinyl ether, trivinyl ether, a glycidyl ether, a diglycidyl ether, triglycidyl ether, dicarboxylic acid, and the alkylene glycol is mentioned, it is the polymer of the fatty series polyalkylene carbonate which has functional groups which can polymerize, such as an acrylate group, a methacrylate group, a vinyl group, and the glycidyl group, in a fragment end or both ends, or the dicarboxylic acid anhydride.

The fatty series polyanthus hydride which has in an end functional groups which can polymerize, such as an acrylate group, a methacrylate group, a vinyl group, and the glycidyl group, is contained.

## [0023]

In these polymers, polyethylene leg recall

好適に用いられるポリマーとしては、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレンジメタクリレート、モノメタクリレート、ポリプロピレンジメタクリレート、ポリエチレンジメタクリレート、モノメタクリレート、ポリエチレンカーボネートモノメタクリレートなどが挙げられる。更にポリマー末端基がヒドロキシル基である脂肪族ポリマーも好適である。脂肪族ポリエーテルの例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレンジメタクリレート、ポリトリメチレンジメタクリレート、ポリテトラメチレンジメタクリレート、ポリペンタメチレンジメタクリレート、ポリヘキサメチレンジメタクリレート、ポリジオキソラン、ポリジオキセパンなどのアルキレンジメタクリレート類を挙げることができる。

## [0024]

脂肪族ポリエステルの例としては、ポリグリコリド、ポリカプロラクトン、ポリカプロラクタンチリオール、ポリピバロラクトン等のヒドロキカルボン酸の重縮合物やラクトンの開環重合物、およびポリエチレングリコラート、ポリエチレンスiccネート、ポリエチレンジメタクリレート、ポリエチレンセバケート、

monomethacrylate, a polyethyleneglycol dimethacrylate, polypropylene glycol monomethacrylate, a polypropylene glycol-di methacrylate, polyethylene adipate monomethacrylate, polyethylene carbonate monomethacrylate, etc. are mentioned as a polymer used especially suitably.

Furthermore, a polymer terminal group is suitable also for the fatty series polymer which is a hydroxyl group.

As an example of a fatty series polyether, it can mention the alkylene glycols, such as polyethyleneglycol, polypropylene glycol, a polytrimethylene glycol, the polytetramethylene glycol, polypenta methylene glycol, polyhexamethylene glycol, a poly dioxolane-, and a poly dioxepane.

## [0024]

As the example of fatty series polyester, hydroxycarboxylic-acid polycondensates, such as a poly glycolide, a polycaprolactone, a polycaprolactone chiliol, and a poly pivalolactone

The polycondensate of dicarboxylic acid, such as the ring-opening polymer of lactone and a polyethylene oxalate, a polyethylene succinate, a polyethylene adipate, a polyethylene sebacate, a polypropylene adipate, and the

ポリプロピレシアジペート、ポリオキシジエチレシアジペート等のジカルボン酸とアルキレングリコールとの重縮合物、ならびにエポキシドと酸無水物との開環共重合物で末端基がヒドロキシル基である脂肪族ポリエステルが挙げられる。脂肪族ポリカーボネートの例としては、ポリエチレンカーボネート、ポリプロピレンカーボネート、ポリペンタメチレンカーボネート、ポリヘキサメチレンカーボネート等のポリカーボネートが挙げられる。

### 【0025】

脂肪族ポリアンハイドライドの例としては、ポリマロニルオキシド、ポリアジポイルオキシド、ポリピメロイルオキシド、ポリスベロイルオキシド、ポリアゼラオイルオキシド、ポリセバコイルオキシド等のジカルボン酸の重縮合物が挙げられる。これらのなかでも、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリカプロラクトントリオール、ポリエチレンカーボネート、ポリペンタメチレンカーボネート、ポリヘキサメチレンカーボネート、ポリアジポイルオキシド、ポリアゼラオイルオキシド、ポリセバコイルオキシドを用いるのが好ましい。

polyoxy diethylene adipate, and the alkylene glycol, and fatty series polyester whose terminal group is a hydroxyl group in the ring-opening copolymer of an epoxide- and an acid anhydride is mentioned.

As an example of a fatty series polycarbonate, polycarbonates, such as a polyethylene carbonate, a polypropylene carbonate, a polypenta methylene carbonate, and a polyhexamethylene carbonate, are mentioned.

### 【0025】

As an example of a fatty series polyanthus hydride, the polycondensate of dicarboxylic acid, such as a poly malonyl oxide, a poly adipoyl oxide, a poly pimeloyl oxide, a poly suberoyl oxide, a poly azelaoyl oxide, and a poly sebacyl oxide, is mentioned.

Also in these, polyethyleneglycol, polypropylene glycol, a polycaprolactone triol, a polyethylene carbonate, a polypenta methylene carbonate, a polyhexamethylene carbonate, a poly adipoyl oxide, a poly azelaoyl oxide, and a poly sebacyl oxide are desirable.

## 【0026】

上記有機ポリマーは単独であっても、複数のポリマーの混合であってもよい。また、有機ポリマーの主鎖は、本発明の効果を損なわない範囲で、上記以外の任意の繰り返し単位を有するポリマー鎖を含んでいてもよい。さらに、上記ポリマー以外に加熱によっても除去され難いポリマーを一部混合して用いても良い。これに該当するポリマーとしては、ポリイミド、ポリイミン、ポリアミド、ポリベンゾイミダゾール、ポリ尿素、ポリスルホン、ポリシロキサンなどが挙げられる。本発明における有機ポリマーの添加量は、アルコキシシラン類1重量部に対し $10^{-2} \sim 100$ 重量部、好ましくは $10^{-1} \sim 10$ 重量部、さらに好ましくは $10^{-1} \sim 5$ 重量部である。有機ポリマーの添加量が $10^{-2}$ 重量部より少ないと多孔体が得られず、また $100$ 重量部より多くても、十分な機械強度を有する多孔性シリカが得られず、実用性に乏しい。

## 【0027】

有機ポリマーの分子量は数平均で $100 \sim 100$ 万であることが好ましい。ここで注目すべきことは、多孔性シリカの空孔の大きさは、有機ポリマーの分子量にあまり依存せずに、きわめ

## [0026]

There may be the above-mentioned organic polymer independently, or mixing of two or more polymers is sufficient as it.

Moreover, the main strand of an organic polymer is the range which does not impair the effect of this invention, and may contain the polymer chain which has repeating units as desired other than the above.

Furthermore, it is sufficient to mix and use a part of polymer which is not removed by heating other than the above-mentioned polymer, either. As a polymer applicable to this, a polyimide, a poly imine, polyamide, a poly benzo imidazole, poly urea, a poly sulfone, a polysiloxane, etc. are mentioned.

The additional amount of the organic polymer in this invention is  $10^{-2}$ -100 weight parts to 1 weight-part of alkoxy silanes, preferably it is  $10^{-1}$ -10 weight parts, furthermore, preferably it is  $10^{-1}$ -5 weight parts.

If there are few additional amounts of an organic polymer than  $10^{-2}$  weight part, a porous substance will not be obtained, and even if more than 100 weight-parts, the porous silica which has sufficient mechanical strength is not obtained, but it is lacking in practicability.

## [0027]

As for the molecular weight of an organic polymer, it is desirable that it is 100-1 million in a number average.

What should be observed here is that the size of the porosity of a porous silica is very small uniform for being seldom dependent on the

て小さくかつ均一なことである。これは高機械強度を発現するためにはきわめて重要である。アルコキシランの加水分解には水が必要である。アルコキシランに対する水の添加は液体のまま、あるいはアルコールや水溶液として加えるのが一般的であるが、水蒸気の形で加えてもかまわない。水の添加を急激におこなうと、アルコキシランの種類によっては加水分解と縮合が速すぎて沈殿を生じる場合があるため、水の添加に充分な時間をかける、均一化するためにアルコールなどの溶媒を共存させる、低温で添加する、などの手法が単独または組み合わせて用いられる。

### 【0028】

本発明においてアルコキシランの加水分解、脱水縮合反応を促進するための触媒として機能する物質を添加してもよい。触媒として機能しうる物質の具体例としては、塩酸、硝酸、硫酸、蟻酸、酢酸、亜硫酸、マレイン酸などの酸類が好ましい。これらの触媒の添加量はアルコキシラン1モルに対し1モル以下、好ましくは $10^{-1}$ モル以下が適当である。1モルより多いと沈殿物が生成し、均一な多孔質体が得られない場合がある。

molecular weight of an organic polymer.

Since a high mechanical strength is expressed, this is very important.

Water is required for hydrolysis of an alkoxy silane.

As for adding of the water with respect to an alkoxy silane, adding as alcohol with a liquid or solution is common.

However, it is sufficient to add in the form of water vapor.

If adding of water is performed rapidly, depending on the kind of alkoxy silane, hydrolysis and condensation are too quick and may produce precipitation.

Therefore, it spends sufficient time for adding of water, in order to make it homogenize, it lets solvents, such as alcohol, exist together.

It is low temperature and adds, a these technique are used individually or in combination.

### [0028]

It is sufficient to add the substance which functions as a catalyst for promoting hydrolysis of an alkoxy silane, and a dehydration reaction in this invention.

As an example of the substance which may function as a catalyst, acids, such as chloride, nitric acid, a sulfuric acid, formic acid, an acetic acid, oxalic acid, and a maleic acid, are desirable.

The additional amount of these catalysts are 1 mol or less to 1 mol of alkoxy silanes, preferably below a  $10^{-1}$  mole is suitable.

If this is larger than 1 mol, a deposit will generate, a uniform porous object may not be

obtained.

## 【0029】

本発明のようなハイブリッド体を経由した多孔性シリカ薄膜の製造において、溶媒の存在は必ずしも必須ではないが、アルコキシラン類と有機ポリマーとを溶解するものであれば、特に限定することなく用いることが可能である。用いられる溶媒の例としては、炭素数1～4の一価アルコール、炭素数1～4の二価アルコール、グリセリンなどおよびそれらのエーテルまたはエステル化物、例えば、ジエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、2-エトキシエタノール、プロピレングリコール、モノメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートあるいはホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、N-ホルミルモルホリン、N-アセチルモルホリン、N-ホルミルペリジン、N-アセチルピペリジン、N-

## [0029]

In manufacture of the porous silica thin film which went via the hybrid body like this invention, a presence of a solvent is not necessarily indispensable.

However, if alkoxy silanes and an organic polymer are dissolved, it can use, without particularly limiting.

As an example of the solvent used, they are C1-4 monohydric alcohol and C1-4 dihydric alcohol, those ether, such as glycerin, or an esterification material

For example, diethylene glycol, ethylene-glycol monomethyl ether, an ethylene-glycol dimethyl ether, 2-ethoxy ethanol, a propylene glycol, monomethyl ether, a propylene-glycol methyl ether acetate, or a formamide-, n-methyl formamide-, N-ethyl formamide-, a N,N-dimethyl formamide-, N-methyl acetamide, N-ethyl acetamide, a N,N-dimethyl acetamide, a N,N-diethyl acetamide, N-methyl pyrrolidone, n-formyl morpholine, N-acetyl morpholine, N-formyl piperidine, n-acetyl piperidine, N-formyl pyrrolidine-, N-acetyl pyrrolidine-, urea-s, such as amides, such as a N,N'-diphormyl piperazine- and a N,N'- diacetyl-piperazine-, lactone like a (gamma)-butyrolactone, a tetramethyl urea-, and a N,N'-dimethyl imidazolidinone, are mentioned.

It is sufficient to use these as independence or a mixture.

ホルミルピロリジン、N-アセチルピロリジン、N, N'-ジホルミルピペラジン、N, N'-ジジアセチルピペラジンなどのアミド類、 $\gamma$ -ブチロラクトンのようなラクトン類、テトラメチルウレア、N, N'-ジメチルイミダゾリジノンなどのウレア類などが挙げられる。これらは単独、または混合物として用いても良い。

## 【0030】

その他、所望により、例えば感光性付与のための光触媒発生剤、基板との密着性を高めるための密着性向上剤、長期保存のための安定剤など任意の添加物を、本発明の趣旨を損なわない範囲で本発明の組成物に添加することができる。本発明において、薄膜の形成は基板上に上記の製造法によって得られた混合物を塗布することによって行う。膜形成方法としては流延、浸漬、スピンドルコートなどの周知の方法で行うことができるが、半導体素子の多層配線構造体用の絶縁層の製造に用いるにはスピンドルコートが好適である。薄膜の厚さは組成物の粘度や回転速度を変えることによって0.1  $\mu$ m～10  $\mu$ mの範囲で制御できる。10  $\mu$ mより厚いとクラックが発生する場合がある。半導体素子の多層配線構造体用の

## [0030]

In addition, it can add additives as desired, such as a stabilizer for the adherence improving agent for raising the photocatalyst generating agent for photosensitive providing, and adhesiveness with a base plate, and saving for a long time, to the composition of this invention as desired in the range which does not impair the meaning of this invention.

In this invention, it performs formation of a thin film by applying the mixture obtained according to the above-mentioned production on a base plate.

As a film formation method, it can carry out by the method of common knowledge, such as spread, an immersion, and spin coat.

However, spin coat is suitable to use for manufacture of the insulating layer for the multilayer-interconnection structures of a semiconductor element.

The thickness of a thin film is controllable in 0.1 micrometer - 10 micrometer by changing the viscosity and rotating speed of a composition.

If thicker than 10 micrometer, a crack may

絶縁層としては、通常  $0.5 \mu$  occur.

$m \sim 5 \mu m$  の範囲で用いられる。

As an insulating layer for the multilayer-interconnection structures of a semiconductor element, it is usually used in 0.5 micrometer - 5 micrometer.

### 【0031】

基板としてはシリコン、ゲルマニウム等の半導体基板、ガリウムーア素、インジウムーアンチモン等の化合物半導体基板等を用いきることもできるし、これらの表面に他の物質の薄膜を形成したうえで用いることも可能である。この場合、薄膜としては、アルミニウム、チタン、クロム、ニッケル、銅、銀、タンタル、タンクステン、オスミウム、白金、金などの金属の他に、二酸化ケイ素、フッ素化ガラス、リンガラス、ホウ素ーリンガラス、ホウケイ酸ガラス、多結晶シリコン、アルミナ、チタニア、ジルコニア、窒化シリコン、窒化チタン、窒化タンタル、窒化ホウ素、水素化シルセスキオキサン等の無機化合物、メチルシルセスキオキサン、アモルファスカーボン、フッ素化アモルファスカーボン、ポリイミド、その他任意の有機ポリマーからなる薄膜を用いることができる。

### 【0031】

Things are also made using compound-semiconductor base plates, such as semiconductor substrates, such as silicon and germanium, a gallium arsenide, and indium-antimony, etc. as a base plate.

It can also use, after forming the thin film of another substance in these surfaces.

In this case, as a thin film, they are aluminum, titanium, chrome, and nickel, to everything but metals, such as copper, silver, a tantalum, tungsten, osmium, platinum, and gold

Diacid-ized silicon, fluorinated glass, and phosphorus glass, boron-phosphorus glass, borosilicate glass, a polycrystalline silicon, an alumina, a titania, zirconia, it can use the thin film which is made up of inorganic compounds, such as a silicon nitride, nitridation titanium, a nitridation tantalum, boron nitride, and hydrogenation silsesquioxane, methyl silsesquioxane, amorphous carbon, fluorinated amorphous carbon, a polyimide, and other organic polymers as desired.

### 【0032】

以上のようにして得られる組成物を成形することにより薄膜を

### 【0032】

It forms a thin film by fabricating the composition obtained by making it above.

形成させ、得られた薄膜中のシリカ前駆体(ゾル)を50～300℃でゲル化させることによって、シリカゲル／有機ポリマー複合体(ハイブリッド体)薄膜が得られる。より好ましいゲル化温度範囲は60～200℃である。この温度範囲でゲル化を行うことによって、ゲル化が十分に進行し、シリカ骨格が強固になる。60℃以下であると、ゲル化が十分に進まないので、収縮が起こるし、シリカ骨格が脆弱で、結果的に多孔体薄膜の機械的強度が得られない。また有機ポリマーの沁み出しが起こる場合もある。また300℃以上であると、ハイブリッド体に不要なボイドが生成する場合があり、好ましくない。

By gelatinizing the silica precursor in the obtained thin film (sol) at 50 - 300 degrees C, they are a silica gel / organic polymer composite body (hybrid body). A thin film is obtained.

The more preferable setting temperature range is 60 - 200 degrees C.

By performing a gelling in this temperature range, a gelling fully advances, a silica skeleton becomes firm.

Since a gelling does not fully progress that it is 60 degrees C or less, contraction takes place.

A silica skeleton is vulnerable and, consequently the mechanical strength of a porous-substance thin film is not obtained.

Moreover, an organic polymer may permeate and出し may happen.

Moreover, an unnecessary void may generate on the hybrid body that it is 300 degrees C or more.

It is not desirable.

### 【0033】

本発明で得られるハイブリッド体の形成における有機ポリマーの役割は重要である。というのは、有機ポリマーは50～300℃でゾルからゲルへ移行する場合でも実質的に反応系内に残存しているので、ゾル粒子は膨潤状態のままその大きさや形態を維持しつつゲル体となることができ、その後の工程で有機ポリマーがハイブリッド体から抜き去られて多孔体が形成される場合にその空孔率を十分に高めることができる。本発明における

### [0033]

The role of the organic polymer in formation of the hybrid body obtained by this invention is important.

These remain in a reaction system substantially, even when an organic polymer shifts to gel from sol at 50 - 300 degrees C, therefore, sol particles can fully raise the porosity, when it can become the gel body, an organic polymer is extracted from the hybrid body in a subsequent process and a porous substance is formed, maintaining the size and form with a swelling state.

The porous silica thin film in this invention is obtained by removing most organic spacers,

る多孔性シリカ薄膜は、ハイブリッド体薄膜に300～500℃の熱をかけて有機スペーサーの大部分を除去することによって得られる。加熱温度をこの範囲制御することで、多孔性シリカ薄膜中の有機ポリマーに由来する残存物の量が3～15重量%になる。残存物組成は、加熱によっても分解せずにそのまま残るもの、分解生成物、およびそれらの混合物からなるものと考えられる。より好ましい温度は350～425℃である。

applying 300 - 500-degree C heat to a hybrid body thin film.

By controlling heating temperature in this range, the amount of residue originating in the organic polymer in a porous silica thin film becomes 3 to 15weight%.

It is thought that a residue composition is made up of what remains as it is without heating also degrading, degradation products, and those mixtures.

A more preferable temperature is 350 - 425 degrees C.

## 【0034】

300℃よりも低いと有機スペーサーの除去が不充分で、有機物が多孔性シリカ薄膜中に多量に残るため、誘電率の低い多孔性シリカ薄膜が得られない危険がある。逆に500℃よりも高い温度で処理することはLSIの製造工程で用いるのは不可能である。加熱時間は1分～24時間の範囲で行うことが好ましい。1分より少ないとポリマーの蒸散や分解が十分進行しないので、得られる多孔質シリカ薄膜に有機物が多量に残存し、特性が悪化する。また、通常熱分解や蒸散は24時間以内に終了するので、これ以上長時間の焼成はあまり意味をなさない。

## 【0034】

If lower than 300 degrees C, removal of an organic spacer is inadequate, and in order that an organic matter may remain so much into a porous silica thin film, there are danger of the low porous silica thin film of a dielectric constant not being obtained.

Conversely, using by the production process of LSI cannot perform treating at a temperature higher than 500 degrees C.

As for cooking time, it is desirable to carry out in 1 minute-24 hours.

Since transpiration or a degradation of a polymer will not advance enough if fewer than 1 minute, an organic matter remains so much in the porous silica thin film obtained, a property gets worse.

Moreover, it usually completes thermal decomposition and transpiration within 24 hours, therefore, baking processing of a more than [ this ] long time seldom makes a meaning.

## 【0035】

有機ポリマーの除去は窒素、アルゴン、ヘリウムなどの不活性雰囲気下で行ってもよいし、空気中または酸素ガスを混入させたりといった酸化性雰囲気下で行うことも可能である。一般的に、酸化性雰囲気を用いることによって除去温度や時間が低減する傾向にある。また、雰囲気中にアンモニア、水素などがあると、同時にシリカ中に残存しているシラノール基が反応して水素化あるいは窒化され、多孔質シリカ薄膜の吸湿性を低減させ、誘電率の上昇を抑制することもできる。

## [0035]

It is sufficient to perform removal of an organic polymer in the inactive atmosphere of nitrogen, argon, a helium, etc.

It can mix air or oxygen gas and can also carry out by an oxidative atmosphere.

It is in the tendency which removal temperature and time reduce by using an oxidative atmosphere generally.

Moreover, if ammonia, hydrogen, etc. exist in atmosphere, the silanol group which remains in a silica simultaneously will react, and it will hydrogenate or nitride, it reduces the hygroscopicity of a porous silica thin film.

It can also control the rise of a dielectric constant.

## 【0036】

得られた多孔性シリカ薄膜をシリル化剤で処理すると、吸水性が抑えられ、さらに誘電率の安定化が可能になるし、また他の物質との接着性を向上させたりできる。用いることのできるシリル化剤の例としては、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、ジメチルビニルメトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシ

## [0036]

Water absorptivity will be restrained if the obtained porous silica thin film is treated by a sililating\_agent, furthermore, stabilization of a dielectric constant is attained, moreover, it can improve adhesion with another substance.

As the example of the sililating\_agent which can be used, a trimethyl methoxysilane, a trimethyl ethoxysilane, a dimethyl dimethoxysilane, a dimethyl diethoxysilane, a methyl trimethoxysilane, a methyl triethoxysilane, a dimethyl ethoxysilane, a methyl-di ethoxysilane, a dimethyl vinyl methoxysilane, a dimethyl vinyl ethoxysilane, a diphenyl dimethoxysilane, a diphenyl diethoxysilane, alkoxysilanes, such as a phenyl trimethoxysilane and a phenyl triethoxysilane

ラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシランなどのアルコキシシラン類、トリメチルクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン、メチルビニルジクロロシラン、メチルクロロジシラン、トリフェニルクロロシラン、メチルジフェニルクロロシラン、ジフェニルジクロロシランなどのクロロシラン類、ヘキサメチルジシラザン、N,N'-ビス(トリメチルシリル)ウレア、N-トリメチルシリルアセトアミド、ジメチルトリメチルシリルアミン、ジエチルトリエチルシリルアミン、トリメチルシリルイミダゾールなどのシラザン類などが挙げられる。シリル化の方法は塗布、浸漬、蒸気暴露などの方法で行う。

## 【0037】

以上 の方法により得られた多孔性シリカ薄膜は、その構造が空孔率が大きくて、誘電率は十分に低く、また細孔径が均一で、しかもシリカ骨格は強固な構造となっているため、密着力および機械的強度は極めて高い。一例として、空孔率が53%で、

## [0037]

The porous silica thin film obtained by the above method has the large porosity of structure, and a dielectric constant is enough and is low, moreover, a thin pore size is uniform, and since the silica skeleton moreover has firm structure, adhesive force and a mechanical strength are extremely high.

As an example, in a porosity, an average pore

平均孔径が2.9 nmで、1.0 nm以上の孔が実質上存在せず、引っ張り強度が50 MPa (密着力は50 MPa以上) の多孔性シリカ薄膜が挙げられ、LSI多層配線用基板や半導体素子の絶縁膜用として最適である。本発明により得られる多孔性シリカ薄膜は、薄膜以外のバルク状の多孔性シリカ体、例えば光学的膜や触媒担体はじめ断熱材、吸収剤、カラム充填材、ケーキング防止剤、増粘剤、顔料、不透明化剤、セラミック、防煙剤、研磨剤、歯磨剤などとして使用することも可能である。

size does not exist at 53%, and hole 10 nm or more does not exist substantially by 2.9 nm, but a 50 MPa (adhesive force is 50 MPa above) porous silica thin film is mentioned for tensile strength, it is the optimal as an object for the insulation film of the base plate for LSI multilayer interconnections, or a semiconductor element.

It can also use the porous silica thin film obtained by this invention at the porous silica body of the in the shape of of a bulk other than a thin film, for example, an optical film, and the beginning of a catalyst carrier as thermal insulation, an absorber, a column filling material, a caking prevention agent, a thickening agent, paints, an opaque-ized agent, ceramics, a smoke-prevention agent, an abrasive, a toothbrushing agent, etc.

### 【0038】

### [0038]

#### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施例などを示すが、本発明の範囲はこれらにより何ら限定されるものではない。多孔性シリカ薄膜の評価は下記の装置、方法を用いて行った。

(1) 空孔率、平均孔径、孔径分布：シリコンウェハー上の薄膜を削り取って、窒素吸着式ボロシメーター（クアンタクローム社製オートソーブ1）を用いて測定した。空孔率は、あらかじめ用意したバルク体の密度と比較して求めた。最大孔径はV

#### [EMBODIMENT OF THE INVENTION]

Hereafter, the Example of this invention etc. is shown.

However, the range of this invention is not limited at all by these.

It performed evaluation of a porous silica thin film using following equipment and a method.

(1) A porosity, an average pore size, pore-size distribution : it shaved off the thin film on a silicon wafer, and measured using the nitrogen adsorption-type porosimeter (Autosorb 1 by a Quantachrome company).

It required for the porosity compared with the density of the bulk body prepared beforehand.

The maximum pore size adopted the pore size

／r 値で  $10^{-3}$  以下になったときの孔径を採用した。

(2) 比誘電率: TiN を表面に形成したシリコンウェハー上に多孔質膜を形成後、この薄膜の上部に SUS (ステンレス鋼) 製のマスクを通してアルミニウムを蒸着し、直径 1.7 mm の電極を作製し、インピーダンスアナライザを用いて 1 MHz における比誘電率 (k) を求めた。

#### 【0039】

(3) 機械的強度 (密着性、引っ張り強度): 膜の密着性および引っ張り強度はシリコンウェハー上の膜に 1.0 nm の膜厚で  $\text{SiO}_2$  をスパッタし、 $\text{SiO}_2$  膜の上にエポキシ樹脂で鉛を接着して 5 つの資料を作成して、引っ張り試験機で 5 つの資料の平均値として評価した。測定温度は 25 ℃ である。

(4) 残留物の含有率: シリコンウェハー上の多孔性シリカ薄膜を削り取って、島津製作所製、熱重量分析機: TGA-50 を用いて室温から 20 ℃/分で 25 ℃ まで昇温し、425 ℃ で 120 分間保持した前後の重量差から求めた。

#### 【0040】

##### 【実施例 1】

メチルトリメトキシシラン 7. After dissolving methyl trimethoxysilane 7.0g

when becoming below  $10^{-3}$  with a V/r value.

(2) Dielectric constant: vapor-deposit aluminum through the mask made from SUS (stainless steel) to the upper part of this thin film after forming a porous membrane on the silicon wafer in which it formed TiN on the surface, it produces the electrode of diameter 1.7 mm, it required for the dielectric constant (k) in 1MHz using the impedance analyzer.

#### [0039]

(3) Mechanical strength (adhesiveness, tensile strength): membranous adhesiveness and tensile strength carry out the sputter of the  $\text{SiO}_2$  to the film on a silicon wafer by 10 nm film thickness, it attaches a rivet by an epoxy resin on a  $\text{SiO}_2$  film, and makes five data, the tension test device estimated as average value of five data.

A Measurement temperature is 25 degrees C.

(4) Content of a residual substance: shave off the porous silica thin film on a silicon wafer, and temperature\_raise from room temperature to 425 degrees C by 20 degree-C/min using the Shimadzu make and thermogravimetric analysis machine:TGA-50, it required from the weight difference before and after holding for 120 minutes at 425 degrees C.

#### [0040]

##### 【EXAMPLE 1】

After dissolving methyl trimethoxysilane 7.0g

0.0 g とポリエチレングリコールモノメタクリレート (分子量 500) 5.2 g を、エタノール 10.0 g、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート 2.0 g の混合溶媒に溶解した後、この溶液に水 3.0 g と 0.1 N 硫酸 1.5 g を加え、室温で 2 時間攪拌した。この溶液 2 g を、窒化ケイ素薄膜を化学気相法により予めコーティングしておいた 6 インチシリコンウエーハー上に滴下し、毎分 1500 回転の速度で回転して塗布した。次にホットプレート上で大気中 120°C で 1 分加熱後、窒素雰囲気下のキュア炉にて 200°C で 1 時間、次いで 425°C で 1 時間、加熱処理し、厚さ 1.01  $\mu$ m の多孔性シリカ薄膜を得た。

and polyethyleneglycol monomethacrylate (molecular weight 500) 5.2g in a mixed solvent (ethanol 10.0g and propylene-glycol methyl ether acetate 2.0g), it added 3.0g of water, and 1.5g of 0.1N sulfuric acids to this solution, and stirred at room temperature for 2 hours.

2g of this solution is added dropwise on the 6 inch silicon wafer which carried out coating of the silicon-nitride thin film beforehand by the chemistry gaseous-phase method, it rotated at the rate of per minute 1500 rotation, and applied.

Next, on a hotplate, among the atmosphere, it heat-processes by the cure reactor of nitrogen atmosphere after 1-minute heating at 120 degrees C, and then heat-processes at 425 degrees C by 200 degrees C for 1 hour for 1 hour, it obtained the porous silica thin film with a thickness of 1.01 micrometer.

#### 【004.1】

得られた多孔性シリカ薄膜の窒素吸着法によって求められた空隙率は 5.3 % であり、平均孔径 2.9 nm、10 nm 以上の孔は事実上存在しないことがわかった。TiN 膜上に形成した多孔質膜の 1 MHz における比誘電率は 2.1 であり、 $\text{SiO}_2$  の誘電率である 4.5 を大きく下回っていた。TGA (熱重量分析) により求められた残留物量は 5.2 重量 % であった。更に、得られた薄膜の力学強度試験で

#### [0041]

The porosity called for by the nitrogen absorption process of the obtained porous silica thin film is 53%.

It turned out that 2.9 nm of average pore sizes and hole 10 nm or more do not exist as a matter of fact.

The dielectric constant in 1MHz of the porous membrane formed on the TiN film is 2.1.

It was much less than 4.5 which is the dielectric constant of  $\text{SiO}_2$ .

The residual amount of resources calculated by TGA (thermogravimetric analysis) was 5.2 weight%.

は、材料の凝集破壊が起こり、その値が 50 MPa であり（従って密着性は 50 MPa 以上）、この多孔性シリカ薄膜は半導体層間絶縁膜材料として好ましい誘電率、細孔径、細孔分布および機械的強度を有するものである。

Furthermore, the cohesion failure of material happens in the dynamics strength test of the obtained thin film, that value is 50 Mpa. Being, (therefore, adhesiveness 50 Mpa or more) this porous silica thin film has a dielectric constant desirable as a semiconductor interlayer insulation film material, a thin pore size, thin hole distribution, and a mechanical strength.

## 【0042】

## [0042]

## 【実施例 2】

実施例 1において、有機ポリマーをポリエチレングリコールジメタクリレート（分子量 400）5.2 g とする以外は同様の方法で、膜厚が 0.95  $\mu$ m の多孔性シリカ薄膜を得た。TiN 膜上に形成した多孔質膜の比誘電率は 1.9 であり、平均孔径は 3.5 nm で 10 nm 以上の孔は存在しなかった。TGA による残留物量は 4.9 重量% であった。また、材料の凝集破壊強度は 55 MPa（密着力は 55 MPa 以上）であった。従つて得られた多孔性シリカ薄膜は半導体層間絶縁膜材料として好ましい特性を有するものである。

## [EXAMPLE 2]

In Example 1, except setting an organic polymer to polyethyleneglycol dimethacrylate (molecular weight 400) 5.2g, it is a similar method and film thickness obtained the porous silica thin film which is 0.95 micrometer. The dielectric constant of the porous membrane formed on the TiN film is 1.9. As for the average pore size, hole 10 nm or more did not exist by 3.5 nm. The residual amount of resources by TGA was 4.9 weight%. Moreover, the aggregation fracture strength of material was 55 Mpa (adhesive force is 55 Mpa above). Therefore, the obtained porous silica thin film has a property desirable as a semiconductor interlayer insulation film material.

## 【0043】

## [0043]

## 【実施例 3】

有機ポリマーをポリエチレンジペートモノアクリレート（分

## [EXAMPLE 3]

It sets an organic polymer to polyethylene adipate mono acrylate (molecular weight 400)

分子量400) 5.2g とし、キュア炉での加熱温度を450°Cとする以外は実施例1と同様の方法で、膜厚が0.97μmの多孔性シリカ薄膜を得た。TiN膜上に形成した多孔質膜の比誘電率は2.5あり、平均孔径は3.5nmで、20nm以上の大孔は存在しなかった。TGAによる残留物量は12.5重量%であった。また材料の凝集破壊強度は45MPa(密着力は45MPa以上)であった。従って得られた多孔性シリカ薄膜は半導体層間絶縁膜材料として好ましい特性を有するものである。

5.2g, except making heating temperature in a cure reactor into 450 degrees C, it is a method similar to Example 1, and film thickness obtained the porous silica thin film which is 0.97 micrometer.

There is a dielectric constant of the porous membrane formed on the TiN film 2.5.

An average pore size is 3.5 nm and hole 20 nm or more did not exist.

The residual amount of resources by TGA was 12.5 weight%.

Moreover, the aggregation fracture strength of material was 45 Mpa (adhesive force is 45 Mpa above).

Therefore, the obtained porous silica thin film has a property desirable as a semiconductor interlayer insulation film material.

#### 【0.044】

#### [0044]

##### 【実施例4】

実施例1において、メチルトリメトキシシランに代えてテトラエトキシシラン12.0g(58.0mmol)を用いて、ポリエチレングリコールモノメタクリレート(分子量500)10.4gを用いた以外は実施例1と同様な方法で厚さ0.98μmの多孔性シリカ薄膜を得た。得られた多孔性シリカ薄膜は、誘電率が2.2、平均孔径が6.2nmであり、30nm以上の孔は存在しなかった。TGA上の重量減少は6.3重量%で良好であった。さらに、

##### [EXAMPLE 4]

In Example 1, it obtained the porous silica thin film with a thickness of 0.98 micrometer by the similar method as Example 1 except having replaced with the methyl trimethoxysilane and having used polyethyleneglycol monomethacrylate (molecular weight 500) 10.4g using tetra ethoxysilane 12.0g (58.0 mmol).

A dielectric constant is [ 2.2 and the average pore size of the obtained porous silica thin film ] 6.2 nm.

Hole 30 nm or more did not exist.

The weight reduction on TGA was good at 6.3 weight%.

Furthermore, tensile strength was 48 Mpa

引っ張り強度は4.8 MPa (密着力は4.8 MPa 以上) であった。

## 【0045】

## [0045]

## 【比較例1】

実施例1において、有機ポリマーをポリエチレングリコールジメチルエーテル(分子量500)5.2gとした以外は、実施例1と同様の操作で、膜厚が0.89  $\mu$ mの多孔性シリカ薄膜を得た。誘電率は2.0、平均孔径は3n mだった。この材料は機械強度測定試験において、基板との界面で剥離が起こり、この場合の密着力は1.5 MPa(凝集破壊強度は1.5 MPa以上)であり、半導体層間絶縁膜材料として満足できるものではない。

## [COMPARATIVE EXAMPLE 1]

In Example 1, except having set the organic polymer to polyethyleneglycol dimethyl-ether (molecular weight 500) 5.2g, it is operation similar to Example 1, and film thickness obtained the porous silica thin film which is 0.89 micrometer.

The dielectric constant was 2.0 and average pore sizes were 3n m.

It sets this material to a mechanical-strength measurement test, exfoliation takes place by an interface with a base plate, and the adhesive force in this case is 15 Mpa (the aggregation fracture strength is 15 Mpa above).

It cannot be satisfied as a semiconductor interlayer insulation film material.

## 【0046】

## [0046]

## 【比較例2】

テトラエトキシシラン12.0g(58 mmol)、ポリエチレングリコールモノメタクリレート(平均分子量360)6.8g、ポリエチレングリコールジメタクリレート(平均分子量540)3.4gをN-メチルピロリドン20.0g、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート10.0gの混合溶媒

## [COMPARATIVE EXAMPLE 2]

It dissolves tetra ethoxysilane 12.0g (58 mmol), polyethyleneglycol monomethacrylate (mean molecular weight 360) 6.8g, and polyethyleneglycol dimethacrylate (mean molecular weight 540) 3.4g in a mixed solvent (N-methyl pyrrolidone 20.0g and propylene-glycol methyl ether acetate 10.0g), it added 7.5g of water, and 1.5g of 0.1N nitric acid to this solution, and agitated at room temperature for 2 hours.

に溶解し、この溶液に水 7.5 g と 0.1 N 硝酸 1.5 g を加え、室温で 2 時間搅拌した。この溶液にジクミルパーオキサイド 0.5 g を添加し、窒化ケイ素薄膜を化学気相法により予めコーティングしておいたシリコンウェハ上に毎分 1500 回転の速度で回転塗布し、120°C にて 1 時間、180°C にて 1 時間加熱して、厚さ 0.41 μm の複合体の薄膜を得た。この試料を窒素雰囲気下 450°C にて 1 時間焼成し、有機ポリマー一分を焼失させ、厚さ 0.23 μm の多孔性シリカ薄膜を得た。残留物量は 1.8 重量% であった。この場合の凝集破壊強度は 2.5 MPa (密着力は 2.5 MPa 以上) であり、半導体層間絶縁膜材料として満足できるものとはいえない。

It adds dicumyl peroxide 0.5g to this solution, it carries out the spin coating of the silicon-nitride thin film at the rate of per minute 1500 rotation on the silicon wafer which carried out coating beforehand by the chemistry gaseous-phase method, it heats at 180 degrees C in 120 degrees C for 1 hour for 1 hour, it obtained the thin film of a composite body with a thickness of 0.41 micrometer.

It bake-processes this sample at 450 degrees C under nitrogen atmosphere for 1 hour, it lets the amount of organic polymer burned down. It obtained the porous silica thin film with a thickness of 0.23 micrometer.

The residual amount of resources was 1.8 weight%.

The aggregation fracture strength in this case is 25 Mpa (adhesive force is 25 Mpa above).

It cannot say it as what can be satisfied as a semiconductor interlayer insulation film material.

【0047】

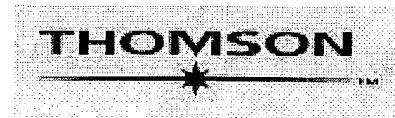
[0047]

## 【発明の効果】

本発明により得られた多孔性シリカ薄膜は、空孔率が大きく、誘電率が低く、細孔径は均一で、かつシリカ骨格が強固であるため、密着力および引っ張り強度は従来品に比べて格段に向上した。

## [ADVANTAGE OF THE INVENTION]

The porous silica thin film obtained by this invention has a large porosity, and its dielectric constant is low, uniformly, since the silica skeleton was firm, the thin pore size improved adhesive force and tensile strength markedly compared with the conventional product.



## THOMSON DERWENT TERMS AND CONDITIONS

*Thomson Derwent shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Derwent translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.*

Derwent Information Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our home page:

"THOMSONDERWENT.COM" (English)

"WWW.DERWENT.CO.JP" (Japanese)